Ecole Nationale Supérieure de Bibliothécaires
Option : Conception et Gestion de Systèmes et Réseaux d'Information
Diplôme Supérieur de Bibliothécaire

Régénération de catalyseurs métalliques à base de Nickel (Ni), Palladium (Pd) et Platine (Pt)



Projet D.S.B.
Directeur de Recherche : Mr Roger FRETY
Elève : Marluce Maria MORAIS BRITO

LYON
1988 - 1999

Ecole Nationale Supérieure de Bibliothécaires
Option : Conception et Gestion de Systèmes et Réseaux d'Information
Diplôme Supérieur de Bibliothécaire

Régénération de catalyseurs métalliques à base de Nickel (Ni), Palladium (Pd) et Platine (Pt)



Projet D.S.B.

Directeur de Recherche : Mr Roger FRETY
Elève : Marluce Maria MORAIS BRITO

LYON
1988 - 1999

TABLE DES MATIERES

----

1 INTRODUCTION

La désactivation d'un catalyseur peut provenir de multiples causes telles que :

- l'effondrement textural du support,
- le bouchage des pores,
- le dépot de résidus carbonés ou de carbone sur les sites actifs,
- l'empoisonnement des sites actifs par divers composés présents à l'état de traces dans les charges, sur le propre support, dans le réacteur,
- la volatilisation de tout ou partie de la phase active,
- la ségrégation d'un des éléments des sites mixtes.

Les phénomènes mentionnés ci-dessus résultent en général de processus physico-chimiques irréversibles, mais ils peuvent être accélérés ou même provoqués par les accidents de "manipulation", c'est-à-dire utilisation d'une charge en dehors des spécifications, présence de pressions partielles trop élevées de vapeur d'eau, de composés soufrés, azotés, etc..., chute de la pression de travail ... Ce sont souvent ces accidents qui limitent la vie utile d'un catalyseur industriel.

Pour des raisons de coût de substitution du catalyseur et d'immobilisation des unités de production, il peut être intéressant de régénérer des catalyseurs dont l'activité ou la sélectivité n'est plus suffisante. Tant au niveau de l'utilisateur qu'à celui du fabricant, un savoir faire en régénération peut être un sérieux argument commercial.

L'étude de la régénération peut nécessiter, mais sans que cela soit une obligation, la connaissance du ou des facteurs responsables de la désactivation. Il est surtout nécessaire d'accompagner, au cours de divers traitements chimiques et thermiques, l'évolution des principaux composants du catalyseur, jusqu'à ce que l'état physico-chimique de ces derniers restaure les propriétés de base

Peu de choses existent à ce jour dans la littérature :

- on sait brûler des dépots de carbone, mais pas toujours de manière assez douce pour ne pas provoquer d'autres dégats dans la structure du catalyseur,

- on connaît des processus pour éliminer ou masquer certains poisons, rééquilibrer en phase active un catalyseur dont un ou plusieurs types de sites ont souffert, redisperser certaines phases actives ... mais l'approche de ces phénomènes reste encore très empirique.

Des recherches fondamentales dans ce domaine pourraient donc être utiles, pour comprendre l'ensemble des processus impliqués ; à cet aspect fondamental il est possible de joindre un aspect pratique, découvrir pour des catalyseurs épuisés pour une réaction donnée, d'autres usages potentiels.

2 DEFINITION DU SUJET

Pour la recherche bibliographique, il nous a été donné un thème large : " Régénération de catalyseurs métalliques à base de Ni (Nickel), Pd (Palladium) et Pt (Platine) ", parce que dans un sujet large on peut trouver des parallélismes et des analogies, et parce qu'un succès pour un métal permet des extrapolations plus faciles pour les autres métaux. Enfin ces types de catalyseurs, légèrement modifiés, sont utilisés dans des milliers de laboratoires pour des centaines de réactions différentes.

Il a déjà été vu que la régénération de catalyseurs est importante sur plusieurs aspects ; il faut rassembler des données déjà existantes soit dans la littérature dite ouverte (articles, ouvrages) soit dans la littérature partiellement fermée (brevets). A partir des références obtenues, on va les analyser pour :

- comparer le degré d'approfondissement parmi les idées exposées et vérifier la richesse des conclusions,
- vérifier si l'on peut utiliser les idées ou processus adaptés avec un type de catalyseur à d'autre(s) catalyseur(s), (ce qui pourrait augmenter l'importance de ces idées),
- voir s'il existe quelques trous ou certaines idées qui n'ont pas été traitées, (peut-être des idées irréalisables),
- vérifier si les idées traitées au niveau fondamental sont également traitées au niveau de la recherche appliquée, ou non, et vérifier si les idées développées par les industries sont répétées entre elles, ou si chacune traite une(des) idée(s) diférente(s).

3 DELIMITATION DU SUJET

Après avoir examiné la littérature et constaté que la gamme des idées était très large et sachant que, dans le domaine de la catalyse, les progrès sont surtout expérimentaux, il a fallu délimiter chaque étape pour éviter de perdre certaines idées ou objectifs, en cherchant à trop bien faire.

Ainsi une nouvelle délimitation du sujet d'étude a été nécessaire dans la deuxième partie du travail. Ce dernier a trait seulement aux catalyseurs à base de Ni (Nickel). Il est envisagé la possibilité de transfert de quelques concepts de certaines recherches (sur le platine et le palladium) pour qu'on puisse enrichir les façons d'aborder le sujet. Il semble que pour ce qui le concerne, le Ni, est le plus difficile et le plus complexe des métaux analysés. Chaque progrès qui a été obtenu avec le Nickel peut être extrapolé vers d'autres cas ; par contre l'inverse n'est pas toujours possible.

4 LE CHOIX DU SUJET

Le choix d'un sujet de recherche dans le domaine de la chimie, sur la catalyse, vient de mon activité professionnelle. Je travaille dans la bibliothèque d'un vaste centre de recherche (600 personnes) qui possède parmi ses secteurs, un secteur qui s'occupe de la chimie, et qui effectue en particulier des recherches sur la catalyse. Ce centre de recherche maintient, depuis 1983, un accord de coopération avec l' I.R.C. (Institut de Recherche sur la Catalyse). Cet accord comprend : l'échange de chercheurs, la réalisation d'expériences et de publication en commun.

Les contacts entre les deux centres de recherche pour la partie catalyse se sont faits au travers de Mr Roger FRETY, Directeur de Recherche au C.N.R.S., membre du thème de recherche "Promoteurs* et poisons". Le thème de recherche comprend quatre sujets principaux dans lesquels se situe le sujet de ce projet. Voici les sujets du thème :

- rôle de promoteurs alcalins en catalyse par des métaux,
- influence du support sur la stabilisation des métaux supportés,
- empoisonnement des métaux par le carbone et le soufre,
- synthèse de mélanges d'alcools à partir du gaz de synthèse sur métaux promus.

Au moment de chercher un sujet pour le projet de recherche ma décision a été de choisir un sujet en rapport avec mon travail et ma localisation professionnelle. J'ai cherché à profiter de la liaison existante entre l' I.R.C. et le CEPED (Centre de Pesquisa e Desenvolvimento — Centre de Recherche et de développement à Salvador-Bahia, Brésil) où je travaille. Cette recherche pourrait créer de nouvelles possibilités de travail et de coopération à développer entre les deux centres de recherche.

---

* Promoteur. 2° N.m.Chim. Substance qui, ajoutée en faible quantité à un catalyseur, en augmente beaucoup l'activité.

C'était également une occasion pour une professionnelle de l'information, n'ayant cependant pas de véritable formation scientifique, de voir jusqu'à quel point, elle pourrait travailler avec des chercheurs sur des sujets très pointus, de façon à ce que les deux parties trouvent matière à satisfaction.

5 OBJECTIFS

1) Recenser des documents qui présentent des études montrant le développement actuel de la récupération-régénération de catalyseurs metalliques à base de Nickel, Palladium et Platine.

2) Vérifier l'importance de la régénération de catalyseurs au niveau fondamental ainsi qu'au niveau de l'application, de façon à permettre la mise en place de lignes d'actions dans la recherche et le développement.

6 LA RECHERCHE AUTOMATISEE

On a décidé de priviligier la recherche automatisée pour les raisons suivantes :

- rapidité pour l'obtention des références,
- possibilité d'obtenir une recherche plus fiable, sélective, dès que l'on utilise bien les moyens offerts par chaque base de données,
- possibilité de croiser les informations.

7 LES BASES DE DONNEES CHOISIES

Les bases de données choisies ont été PASCAL et les CHIMICAL ABSTRACTS (C.A.S.).

La base C.A.S. est la plus spécialisée et la plus complète dans le domaine de la chimie.

PASCAL est une base multidisciplinaire bien réputée ; il est toujours utile d'interroger une telle base de données après des bases spécialisées, car elle contient beaucoup de périodiques européens qui ne sont pas obligatoirement trouvés, dans certaines bases américaines, par exemple.

8 INTERROGATION DE LA BASE PASCAL

L'interrogation a été effectuée à l'URFIST (Unité Régionale de Formation et de promotion pour l'Information Scientifique et Technique).

8.1 Présentation de la base

PASCAL

ORIGINE CDST-CNRS
Centre de Documentation Scientifique et Technique
26, rue Boyer
75971 PARIS CEDEX 20 - FRANCE
Tel (1) 43 58 35 59 Telex 220880

DOMAINES SCIENCES ET TECHNIQUES
Sciences physiques, sciences de l'ingenierie, chimie pure et appliquee physique chimie, cristallographie sciences de la terre, sciences de la vie et medecine sciences de l'information technologie, sciences exactes et sciences appliquees

NATURE References bibliographiques.

DONNÉES Ensemble de banques . PASCAL M et banques sectorielles PASCAL Sciences de l'information, PASCAL Energie PASCAL Metaux, PASCAL Soudage, PASCAL Bâtiment PASCAL Biotechnologie, PASCAL Medecine Tropicale PASCAL GEODE, PASCAL IALINE, PASCAL AGROLINE PASCAL ZOOLINE Analyse de tous les articles de periodiques majeurs français et étrangers ainsi que de rapports scientifiques theses, comptes-rendus de congres
Langues d'interrogation français, anglais et espagnol a partir de 1987
Volume 5 900 000 - 430 000 ref /an

DEBUT 1973

MISE À JOUR Mensuelle

PUBLICATIONS Bulletins signaletiques

SERVICES Profils documentaires, reproduction des documents signales

AIDES Lexiques thesaurus, manuel d utilisation PASCAL

SERVEURS QUESTEL (PASC73, PASCAL) C H 420 F C LIGNE 2 50 F C DIFF 2 70 F
IRS-ESA 14 C H 400 F C LIGNE 2 15 F C DIFF 2 75 F
BNDO (PASCALO) C H 350 F C LIGNE 1 F C DIFF 1 F
Acces videotex

8.2 Stratégie de recherche

La stratégie de la recherche a été préparée à partir des mots clés fournis par le demandeur de la recherche et selon le lexique de la base de données.

Question : 1
catalyseur et (régénérateur ou réactivation ou décontamination)

Question : 2
1 et (nilact ou nickel!act)

Question : 3

1 et (pd!act ou palladium!act)

Question : 4

1 et (pt!act ou platine!act)

Question : 5

2 ou 3 ou 4

Réponse : 38

9 INTERROGATION DE LA BASE C.A.S.

Cette base de données a été interrogée à la B.I.U. (Bibliothèque Inter-Universitaire — lyon I)

9.1 Présentation de la base

CA SEARCH

ORIGINE Chemical Abstracts Service (CAS)
2540 Olentangy River Road - PO BOX 3012
COLUMBUS OH 43210 - USA
Tel (614) 421 36 98 Telex 6842086 CHMAB

DOMAINES CHIMIE
Tous les aspects de la chimie biochimie chimie organique chimie macromoléculaire chimie physique chimie analytique génie chimique et ses applications aux différents domaines industriels pétrochimie cuirs textiles agro alimentaire métallurgie pharmacie cosmétique polymères et plastiques énergie environnement

NATURE Références bibliographiques

DONNÉES Articles extraits de 14 000 périodiques (72 %) représentant 150 pays et 50 langues (dont 68 % en anglais) Brevets provenant de 26 pays soit 17 % des documents résumés (mais 29 % des documents signalés les brevets équivalents étant cités dans le «Patent Concordance») dont 49 % de brevets japonais Livres comptes rendus de congrès thèses rapports techniques
Volume 7 3 millions + 500 000 réf an

DEBUT Suivant serveur

MISE À JOUR Bimensuelle

PUBLICATIONS Chemical Abstracts Weekly Issue avec Index semestriels et quinquennaux imprimés microfiches et microfilm

SERVICES CA Selects (110 profils standards). CA Grouping Sections (5 grands thèmes) Chemical Titles (à partir de 700 périodiques) Chemical Industry Notes Fourniture des documents primaires de la littérature russe citée

AIDES CA Heading List 1985) Qualified Substances in the CA file (1985) Index Guide Subject Coverage CA SEARCH Aids décrits dans le catalogue CAS Information Tools CASSI (CAS Source index) répertorie les journaux signalés et les bibliothèques où ils sont disponibles Patent compound Handbook Registry Handbook Sur DIALOG ONTAP-Online Training and Practice CA SEARCH (204) sous ensemble non mis à jour destiné aux essais démonstrations et formations Sur IRS ESA 38 CHEMABS

SERVEURS BRS (CHEM*) DEB 1967 C H $ 80
C LIGNE $ 0 29 , C DIFF $ 0 25
IRS ESA (2) DEB 1967 C H 660 F C LIGNE 2 20 F
C DIFF 2 95 F
DIALOG (308 -) DEB 1967 C H $ 90 C LIGNE $ 0 23
C DIFF $ 0 35
ORBIT (CAS 67 -) DEB 1967 C H $ 94 C LIGNE $ 0 25
C DIFF $ 0 30
QUESTEL (CAS 1967 -*) DEB 1967 C H 720 F C LIGNE
2 20 F C DIFF 3 F
DATA STAR (CHEM) DEB 1967 C H $ 64 FS 60 C LIGNE $
0 26 C DIFF $ 0 32
STN (CA FILE) DEB 1975
Accès vidéotex

COMMENTAIRES • CHEB Chemical Condensates 1970 76 • La recherche par termes peut être couplée avec une recherche structurale par le logiciel DARC (voir EURECAS (DARC) CAN OLE (CA SEARCH) C H CN$ 40 $ 44
C LIGNE $ 0 25 C DIFF $ 0 25

AUTRES PRODUCTEURS CAS est représenté en France par Le Centre National de l'Information Chimique (CNIC) 28 ter rue Saint Dominique 75007 PARIS FRANCE Tel (1) 45 51 37 40

9.2 La stratégie de recherche

Question : 1 ? Catalyst? ou Catalysis	256.742 réponses
Question : 2 ? nickel	184.446 rép.
Question : 3 ? platinum	52.606 rép.
Question : 4 ? palladium	440.516 rép.
Question : 5 ? 1 et (2 ou 3 ou 4)	46.920 rép.
Question : 6 ? regeneration ou reactivation ou decontamination	25.628 rép.
Question : 7 ? 5 et 6	828 rép.
Question : 8 ? 7 sauf zeolithe	828 rép.
Question : 9 ? 8 sauf oxide	651 rép.
Question : 10 ? 9 sauf (recuperat+T ou recovery ou reuse)	616 rép.
Question : 11 ? 10 sauf t/dt	609 rép.

Question : 12
? 11 et eng/la 147 rép.

Question : 13
? 11 et fre/la 7 rép.

Question : 14
? 11 et spa/la 1 rép.

Question : 15
? 11 et por/la 1 rép.

Question : 16
? 12 ou 13 ou 14 ou 15 156 rép.

Question : 17
? 16 et DEP>1970 154 rép.

Question : 18
? 16 et IDP>1981 109 rép.

10 RESULTAT DE L'INTERROGATION

10. 1 Base PASCAL

Dans cette base, nous avons obtenu 38 références, dont 25 pertinentes.

La base PASCAL étant relativement récente, il n'a pas été nécessaire de faire une limitation dans le temps, ni en ce qui concerne les langues.

Voici le résultat :

SUJETS	RÉFÉRENCES
Nickel	05
Palladium	04
Platine	16
TOTAL	25

10.2 Base C.A.S.

Dans cette base, nous avons obtenu 109 références, dont 70 pertinentes.

Nous avons constaté que la stratégie utilisée a été très pesante, donc le plus chère, par comparaison à la stratégie adaptée pour le PASCAL. Il paraît ainsi indispensable de commencer par les mots clés les plus spécialisés et non les plus généraux.

Dans cette base on a du faire des limitations de temps, de langues (eng/la, fre/la, spa/la, por/la) et certaines exclusions par type de document et de sujet, en utilisant les opérateurs " et, ou, sauf " adoptés sur le serveur QUESTEL.

Voici le résultat :

SUJETS	RÉFÉRENCES
Nickel	23
Palladium	10
Platine	37
TOTAL	70

11 COMPARAISON ENTRE LES BASES DE DONNEES

En analysant la recherche dans les deux bases de données choisies on a plusieurs remarques à faire.

11.1 Pertinence

Dans la base PASCAL on a trouvé 38 références et dans le C.A.S. 109, pour la recherche large.

L'ensemble des deux a donné 147 références dont 95 pertinentes, distribuées entre les trois métaux. On observe que, entre les deux résultats, il y a une cohérence par rapport à la proportionnalité des réponses pertinentes, pour chaque sujet.

Résumé des résultats de l'ensemble des bases

METAUX	BASES DE DONNÉES		TOTAL
	PASCAL	C.A.S.	
Nickel	05	23	28
Palladium	04	10	14
Platine	16	37	53
TOTAL	25	70	95

La notion de pertinence a été obtenue en deux étapes. La simple lecture des titres des articles fournis par les bases de données, a permis une première sélection. Pour les articles restants, ont été copiés soit le résumé de l'article publié dans la revue spécialisée, soit le résumé du C.A.S.. La lecture de ces données a permis de faire le choix définitif, correspondant aux numéros donnés dans le tableau précédent.

11.2 La présence des périodiques dans la recherche

Les articles sur le Ni, trouvés dans les deux bases, sont distribués parmi 27 périodiques :

PASCAL	09
C.A.S.	18

Trois titres de périodiques ont été trouvés dans les deux bases :

PÉRIODIQUES	PASCAL	C.A.S.	
Applied Catalysis	06	07	articles
Journal of Catalysis	03	07	------
Surface Science	01	01	------

Le périodique *Kinetica i Kataliz*, russe, version anglaise, spécialisée en catalyse, a été trouvé dans PASCAL avec références ; par contre dans le C.A.S. , on n'a pas trouvé de référence de cette revue.

Parmi les 95 articles trouvés dans l'ensemble des bases, 4 seulement existaient en même temps, dans les deux bases. On a trouvé un seul périodique avec une seule référence, présente à la fois dans PASCAL et C.A.S..: *Surface Science* .

Une autre remarque à faire concerne le grand nombre de brevets trouvés dans C.A.S. et qui présente environ 50% du total, et l'absence de ce type d'information dans la base PASCAL. L'équilibre entre le nombre de brevets et le nombre de travaux "fondamentaux" montre que les deux aspects : recherche de base et recherche appliquée existent dans ce domaine ; ceci justifie à posteriori notre intérêt pour le sujet choisi, le Ni, rendant plus prometteuse la coopération entre le CEPED et le CNRS.

12 ACCES AUX DOCUMENTS PRIMAIRES

Les articles ont été obtenus soit à la bibliothèque de l' I.R.C., soit dans d'autres bibliothèques à Paris ou à Lyon.

13 CONCLUSIONS

La première conclusion de cetravail est surprenante : deux bases de données ne contiennent pas les mêmes choses ou leur contenu n'est pas classé de la même manière.

La deuxième conclusion est qu'il parait plus facile, plus rapide et plus économique de choisir comme premiers mots clés les mots les plus spécialisés.

La troisième conclusion est que le contenu des données est loin d'être parfait puisque le demandeur, au simple vu des titres ou des résumés, a éliminé pratiquement 30% des références retenues par les machines, dans les deux systèmes.

L'absence de véritable recouvrement des deux bases de données utilisées nous conduit à douter de leur efficacité. Il paraît nécessaire pour la suite de lire totalement les articles jusqu'alors retenus, de les analyser en détail et surtout d'enrichir nos actuelles références des propres références citées dans les articles retenus. Ce n'est qu'à ce moment que nous pourrons considérer terminé ce travail de recherche bibliographique.

La bibliographie présentée ne concerne que le Ni (Nickel), finalement choisi parmi les trois métaux sur lesquels la recherche a été demandée.

Distribution des références entre les bases des données, concernant le Nickel :

Références Bases de données	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
PASCAL					+	+		+	+						+													
C.A.S.	+	+	+	+			+			+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

----

14 BIBLIOGRAPHIE

1 BAJPAI, PK., BAKSHI, NN., MATHEWS, JF. Désactivation studies of nickel catalysts used in the methanation of carbon monoxide . *Can. J. Chem. Eng,* 1982, vol. 60, n° 1, p. 4-10.

Four methanation catalysts (Ni/Al_2O_3, NiNaY-uncalcined, NiNaY-calcined, NiCaY-calcined) and com. catalysts G-87 were studied for desactivation behavior over 24h at 573 K for various H-CO ratios (3.1:1, 3.8:16.4:1, 24.5:1). Activities did not change with time at > 38:1 H-CO. According to measurements of activities, crystallite sizes, metal areas and C depositions at H-CO 3.1:1, sintering and C depositions desactived all catalysts. Catalytic behavior was related to crystallite size changes and C depositions. Limited regeneration of G-87 and NiNaY-calcined was also possible.

2 BAKER, RTK. . Metal catalyzed gasification of graphite . *NATO ASI Ser., Ser. E.* , 1986, vol. 105(Carbon Coal Gasif.), p. 231-268.

In NI-Ca catalyzed gasification of graphite, the presence of Ni decreases the rate of gasification. In the Ni-Ca system, Ca loses its intimacy with the graphite steps and edges as Ni concs. at these regions. As a consequence, the C supply to Ca is attenuated by the Ni diffusion barrier . Ni hinders the C supply necessary for th efficient conversion of CaO_2 to CaO, thereby lowering the Ca catalytic activity.

3 BOGDANOR, JM., RASE, HM. . Characteristics of a commercially aged nickel-moiybdenum-alumina hydrotreating catalyst : component distribution, coke characteristics, and effects of regeneration . *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1986, vol. 25, n° 2, p. 220-230.

Detailed studies of the morphol. and behavior of active components and deposits on a com. aged hydrotreating catalyst revealed a net Mo and Ni migration and an apparent Mo agglomeration that results in activity decline. High-temp. regeneration accelerates this trend, while low-temp. regeneration moderates it and avoids use less removal of of noncatalytic S. Advantages and goals in optimizing regeneration and sulfiding conditions are suggested and the deleterious effects of Fe deposits proposed.

4 CAMPELO, JM., GARCIA, A., LUNA, D. et al. . A kinetic study of the regeneration of new aluminium phosphate-supported nickel catalysts . *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1985, vol. 28, n° 1, p. 1-8.

A kinetic study of the regeneration of a series of $AlPO_4SiO_2$, and $AlPO_4$-SiO_2 supported Ni catalysts poisoned with BuSH was carried out by using 1-hexene hydrogenation as the test reaction.

5 CHESNOCOVA, RV., BYKOV, BG., BONDAREVE, AA., et alii. . Formation of an oxide layer during passivation of pyrophoric nickel catalyst for methanation . *Kinetika i kataliz*, 1984, vol. 25, n° 1, p. 1086-1088.

A study as been made of the formation to the oxide layer in the passivation of nickel catalysts in a mixture of He + 1% O_2 by volume, and in Co_2. The degree and depth of oxidation of nickel in the catalysts have been characterized for temperatures of 50-250°C, as well as the structure and reducibility of the oxide layer. Conclusions have been drawn as to the mechanism of oxide-layer formation in passivation of the catalyst and the conditions of its reactivation.

6 CHOPLIN, A., DALMON, JA., MARTIN, GA. . Modifications des propriétés chimiosorptives et catalytiques des catalyseurs Ni/Tio : : (2) par réduction à températures élevées et restauration par traitements O : : (2)-H : : (2).I. . *R. Seances Acad. Sci. Ser. 2, Mec., Phys., Chim., Sci. Terre, Sci. Univers,* . 1981, vol. 293, n° 2, p. 137-139.

7 C.R.I. International, Inc. *Production of improved catalyst-type particles using length and density grading.* Inventors : J. G. WELCH, R. E. ELLINGHAM. Int. Cl. B01J38/72 . N° 87 05, 232. 1987-09-11.

A process for length- and d.-grading of the spent catalyst used in hydrocracking petroleum feedstocks comprises (a) feeding a mixt. of same diam., cylindrical spent catalyst particles into a cylindrical drum having inwardly opening indentations in a cylindrical wall, and the indentations having a transverse diam. of L_1, and (b) rotating the drum to entrap in the indentations and convey the particules having a lenght below L_1 upwardly to a height permitting the particles to fall into a fixed, upwardly opening trough, while retaining particles having a length above L_1 in the bottom of the drum. In addn. the spent catalyst mixt. comprising relatively uncontaminated particles are d.-graded and contacted with O under regeneration conditions. The

catalysts contain active metals such as Ni, Mo, W, and Pd supported on shaped silica-alumina or mol. sieves.

8 DROZDOWSKI, B., GORAJ MOSZORA, I. . Reactivation of partially poisoned nickel catalyst by bleaching earth . *J. Amer. Oil Chemist'Soc.* 1980, vol. 57, n° 6, p. 171-174.

9 ESPINOZA, RL., NICOLAIDES, CP., KORF, CJ., et al. . Catalytic oligomerization of ethene over nickel-exchanged amorphous silica-alumina. EEffect of the nickel concentration . *Applied Catalysis*, 1987, vol. 31, n° 2, p. 259-266.

The ethene oligomerization activity of nickel-exchange silica-alumina catalysts is approximately proportional to the nickel concentration, but with a significant positive bias at the lower nickel contents. The presence of a distribution of acid strengths among the exchangeable sites of the silica-alumina support, together with selective exchange of the nickel onto the most acidic sites, cause a higher activity per site at the lower nickel concentrations.

The selectivity was strongly dependent on the nickel concentration. Increasing the nickel concentration resulted in a marked shift to a lighter product (compared at the same level of the ethene conversion), using the ratio of dimers/trimers in the products as the criterion ; it also increasing the deactivation rate and decreased the activity recovery on regeneration. The effects on product distribution and catalyst deactivation are due to the nickel being associated with sites of lower basic strength.

10 GAF CORP. Regeneration of supported nickel catalysts. Inventeurs : E.V. HORT, W. DETHOMAS . Int. Cl. B01D-023/24 ; C07C-029/17 . EP Patent, 61042. 1982-09-29.

11 INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE . Method for regeneration a catalyst deactivated by metal deposition from treatment of a petroleum feedstock . Inventors : T.D. CHAN, G. MARTINO . INT. CL. B01J23/90 . Demande FR. Patent, 2,589,368 . 1987-05-07.

Group VIB and/or Group VIII metal-based catalysts deactivated by deposition of S-, O-, and N-contg. compds., and V, Ni, and Fe are regenerated by contact fo the catalyst in a reactant-extractant soln. (e.g. , H_2O_2) in a bubble in which gases that are formed are continously removed ; the recovered effluent is passed through a complexing resin to remove metals. A spent hydrotreating catalyst

(contg. V 11, Fe 0.145, Ni 3.0, S 19.5, and Mo 4.4 wt. %, from hydrotreating of an atm. distn. residue) was calcined in air at 500° for 15 h until the SO_x content in the evolved gases was 10 ppm, a portion (100g) was treated at 40° and 3.2 cm/s linear velocity in a bubbling bed in the presence of 20 L of a 1% H_2O_2 soln. stabilized with 5g/L oxalic acid. The final catalyst contained V 1.82, Ni 0.88 , Mo 1.95, and Fe 0%, corresponding to 93%, 89%, 8.2%, and 100% removals, resp. of V, Ni, Mo, and Fe. The process is esp. suitable for regeneration of petroleum hydrometalation-hydrodesulfurization catalysts.

12 KRISTYAN, S., TIMMONS, RB. . In situ catalytic activation and regeneration using electrostatic fields gradients as demonstrated during hydrogenolysis of ethane and ethylene on a nickel wire catalyst . *J. Catal.*, 1986, vol. 101, n° 2, p. 331-341.

A new method is described in which dramatic increases in catalytic activity are obtained after a Ni wire catalyst is subjected to relatively high applied electrostatic potentials. The potentials are applied under what is basically an open circuit arrangement in that the Ni wire is biased either pos. or neg. with respect to the Al cylinder. This activation and, in some cases, catalytic regeneration probably arises from the combined effect of high-field gradients and small leakage currents generated during high potential application. The activation effect is demonstrated for hydrogenolysis of C_2H_6 and C_2H_4 on a Ni wire catalyst. The activation procedure described represents a direct, in situ, relatively inexpensive approach to improved catalytic efficiency.

13 KRISTYAN, S. . In-situ catalytic activation and regeneration using electrostatic field gradients, and kinetic modeling of multiple site activity and sel- poisoning in the hydrogenolysis of ethane on a nickel wire catalyst ; Dissertation . Arlington : University of Texas : DABBBA, 1986,. 56 P.

14 MANNING, MP., GARMIRIAN, JE., REID, RC. . Carbon deposition studies using nickel and cobalt catalysts . *Ind. Eng. Chem. Process Res. Dev.*, 1982, vol. 21, n° 3, p. 404-409.

Ni and Co were invested as catalysts for a means of recovering O from CO_2 in life support systems for space capsules. In this method, CO_2 is reduced by H to form solid C, wich accumulates on an Fe catalyst. Co and Ni as catalysts allowed much higher exit H_2O

concns. than Fe but the equil. predicted from the assumption that the product C is ß-graphite could still not be obtained. C deposits were postulated to be a metastable metal-carbide intermediate and, therfore, H_2O yields are limited by the metal-carbide equil. The effect of this carbide route to C formation is very pronounced at ≤ 700 K, but it is less important at higher temps.

15 MASSOUMI, A., KAJBAF, MA. . Regeneration of used nickel catalyst . *J. Amer. Oil Chemists'Soc.*, 1979, vol. 56, n° 5, p. 565-568.

16 MOBIL OIL CORP . Process for hydrogenative reactivation of spent catalysts . Inventors : T.F. DEGNAN, Jr, N.Y. CHEN . Int. Cl. 502-33 ; B01J29/38 . US Patent, 4,649,127 . 1987-03-10.

A process for reactivating spent catalysts contg. zeolite and for removing NH_3 or it precursors from the zeolite comprises (a) passin H over the spent catalyst compn. at 850-950°F and 200-1000 psig, and then (b) contacting the resulting catalyst with the polar hydrocarbon solvent (mol. wt. ≤ 200) at 25-500°C and 1 atm-1000 psig for a time sufficient to desorb residual N on the catalyst after the H contact. Thus in hydrodewaxing of a lubricating oil base stock, spent catalysts (contg. 1,1% Ni-ZSM 5) were generated by passing over H at 900°F and 400 psig, and then contacting with THF at ≤ 350°C, resulting in effective removal of NH_3 from the spent zeolite.

17 MOELLER, AD., BARTHOLOMEW, CH. . Deactivation by carbon of nickel, nickel-ruthenium, and nickel-molybdenum methanation catalysts . *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* , 1982, vol. 21, n° 3, p. 390-397.

The desactivation of Al_2O_3-supported Ni, Ni-Ru, Ni-Mo, and Ni-Mo-Cu catalysts during high temp. combined shift and methanation was examd. Activity-time measurements were conducted for each catalyst over a period of 24 h at 773 K and 138 and 2600 kPa in a fixed-bed reactor and at 138 kPa in a fluidized-bed reactor. Effects of C deposits and regeneration treatments in air or O on metal surface metal area and specific intrinsic activity were detd. for each catalyst. Ni and Ni-Ru are more resistant to desactivation by C deposits than are Mo-contg. catalysts. Ni-Mo-Cu is desactivated more rapidly than Ni-Mo in a fluidized bed at 138 kPa and a fixed bed at 2600 kPa . Regeneration of these catalysts in air at 573 K restores specific

intrinsic activity but causes less of metal surface area. A model for desactivation is used to est. catalyst life under C-depositing conditions. Mechanisms of desactivation are discussed.

18 MONTES, M. GENET, M., HODNET, BK., et alii . X-ray photoelectron spectroscopy of sulfur containing nickel-silicon dioxide catalysts . *Bull. Soc. Chim. Belg.* , 1986 vol. 95, n° 1, p. 1-12.

Attempts were made to regenerate 2 Ni/SiO_2 catalysts which had been exposed to S-contg. compds. Attempted regeneration was by oxidn. followed by redn. The amt. of S present after these treatments was detd. by chem. anal. and XPS. Oxidn. and redn. were successful in removing a large part of the S, but catalytic activity for benzene hydrogenation could not be restored. The small amts. of S which remained after treatment in H were located largely in the bulk rather than at the surface of the Ni particles.

19 NIIYAMA, H., IMAI, T. . Hysteresis of catalytic acctivity in hydrogenation of ethilene in Ni/A1203. *J. Chem. Eng. Jpn.* , 1986, vol. 19, n° 6, p. 531-536.

Hysteresis of catalytic activity was obsd. in the hydrogenation of ethylene on Ni/Al_2O_3. This is not due to the coupling of mass and heat transfer with intrisic catalytic rate, but due to reversible and , irreversible deactivation (carbon formation) and regeneration. Deactivation predominates at higher temp., regeneration at lower temp. This reversible deactivation and regeneration may also cause oscillatory behavior.

20 OCCIDENTAL CHEMICAL CORP. Electrochemical maintenance of catalyst activity. Inventors : K.B. DAVISON, R. J. JASINSKI, P. J. PEERCE-LANDERS . INT. CL. 260-465R ; C07C-121/50 . US PATENT, 4,499,025 . 1985-02-12.

21 ROSTRUP-NIELSEN, J.R. . Some principles relating to the regeneration of sulfur-poisoned nickel catalyst . *Journal of Catalysis*, 1971, vol. 21, p. 171-178.

A previous study of the chemisorption of hydrogen sulfide on a nickel catalyst has been extended. It is shown that steam has no influence on the chimisorption equilibrium. Regeneration by means of desorption of hydrogen sulfide may be a slow process. Principles for the regeneration of nickel catalysts by means of oxidation and reduction

have been studied. The experiments have include unpromoted and promoted catalysts and indicate great differences in their behavior.

22 SUN, Z. , YANG, J., XIAO, Z. et al. . Kinetic study of gasification of carbon on nickel catalysts with steam-hydrogen mixture . In *China-Jpn.-U.S. Symp. Heterog. Catal. Relat. Energy Probl.*, 1982, B08C, 4p.

In the steam gasification at 480-700° of C deposits on Ni catalysts (from steam reforming of naphtha), thermogravimetric scanning shows that the steam has an on oxidizing effect and that H is not generally an inhibitor and thus that steam-H can be a better gasifying agent than steam alone. The rate-controlling step in the high-temp. region of C gasification is diffusion through the pores of the C-deposit network, rather than those of the Ni catalyst. The Ni particles transferred onto the C deposits catalyze C gasification.

23 TAKASE, S., USHIO, M., OISHI, Y. et alii . Magnetic separation of FCC equilibrium catalyst by HGMS . *Prepr. -Am. Chem. Soc. , Div. Pet. Chem..*, 1982, vol. 27, n° 3, p. 697-708.

The high-gradient magnetic separator (HGMS ; A.D. Appleton and P. P. Dobbing , 1977) was used in the removal of Fe and Ni-contaminated particles from com. fluidized bed cracking (FCC) catalysts. This sepn. procedure combined with the conventional oxidative deckoking is a potentially effective and economical method for the regeneration of FCC catalysts.

24 TAVARES, MT., BERNANDO, CA., FIGUEIREDO, JL. . Gasification of carbon deposited on supported nickel-copper catalysts . *Fuel* , 1986, vol. 65, n° 10, p. 1392-1395 .

The activity of supported Ni-Cu alloy catalysts in the gasification of C was studied for a range of Cu concns. Deposits formed from the decompn. of CH_4 [74-82-8] under const. and well-defined conditions were gasified by H and H-steam mixts. The kinetics of hydrogasification were detd. under such conditions that the reaction rates did not depend on the extent of C burn-off . Comparison of the different catalysts indicates that, similarly to previous results for the decompn., an ensemble of surface Ni atoms plays a role in the gasification.

25 UNION CARBIDE CORP. . Enhanced catalyst stability for cyclic carbon monoxide methanation operations. Inventors : A.P. RISCH, J.A. RABO . Int. Cl. 252-459 ; B01J23/78 . US Patent, 4,369,131 . 1983-01-18.

In long-term cyclic operating of the COthane process, in which CO is passed over a Ni catalyst to deposit a layer of active surface C on it, without the formation of inactive coke, and reaction of the C with steam or H to form CH_4 [74-82-8], enhanced catalyst stability is obtained by the incorporation of NaOH or KOH in a colloidal SiO_2 binding agent added to the catalyst-support additive compn..

26 UNIVERSITY OF DELAWARE . Regeneration of metallic catalysts . Inventors : J.R. KATZER, H. WINDAWI . Int. Cl. 252-411S ; B01J21/20 . U.S. Patent, 4,260,518 . 1981-04-07.

Ni/ZrO_2 and Ni/Al_2O_3 hydrogenation catalysts, esp. those for methanation of CO-H, poisoned with S, and sometimes coked, are regenerated by exposure to O in a concn. of 1-10 pm in N and /or He.

27 VAN DOORN, J., VERHEUL, RCS., SINGOREDJO, L. ET AL. . Caracterization of carbon deposits on alumina-supported cobalt and nickel by temperature-programmed gasification with oxygen, carbon dioxide and hydrogen . *Fuel*, 1986, vol. 65, n° 10, p. 1383-1387.

Temp.-programmed gasification with O, CO_2 and H is used for the characterization of C deposits on Ni/Al_2O_3 and CO/Al_2O_3 catalysts based on the difference in reactivity of the several types of deposits. These deposits were formed by CO disproportionation at 675 K, 725 K, and 775 K. The gasification patterns show the existence of 2 main types of C deposits. One form is attributed to filamentous C ; the 2nd form is believed to have a more graphitic structure. The temp.-programmed gasification patterns are strongly influenced by the oxidn. state and the catalytic activity of the metal (oxide) on the gasification of C.

28 YAMAGUCHI, T., YAMASAKI, K., YOSHIDA, O., et alii . Deactivation and regeneration of catalyst for steam gasification of wood to methanal synthesis gas . *Ind . Eng. Chem. Prod. Res>. Dev.*, 1986, vol. 25, n° 2, p. 239-243.

Durability testing of alumina-supported Ni catalyst was carried out for steam gasification of sawdust to produce synthesis gas suited for the prodn. of MeOH [67-56-1]. Activity of the catalyst decreased with the gasification time because of the deposition of carbon on the

catalyst and the sintering of Ni metal particles in the catalyst. The carbon deposit was almost completely removed by heating the used catalyst at 600° in air. Although the techniques to overcome the sintering of the metal during the interation of gasification and regeneration of the catalyst were not developed, the mechanism of the metal sintering is discussed.



